

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :  
Walther JARY et al. :  
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**  
Filed February 11, 2004 : Attorney Docket No. 2004\_0073A

PROCESS FOR GENERATING SINGLET  
OXYGEN AND USE THEREOF

---

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

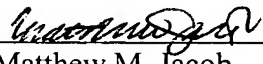
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Austrian Patent Application No. A 206/2003, filed February 12, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Austrian Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Walther JARY et al.

By   
Matthew M. Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/da  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
February 12, 2004

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 15,00

Schriftengebühr € 65,00

Aktenzeichen **A 206/2003**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma DSM Fine Chemicals Austria Nfg GmbH & CoKG  
in A-4021 Linz, St. Peter-Straße 25  
(Oberösterreich),**

am **12. Feber 2003** eine Patentanmeldung betreffend

**"Singulett Sauerstoff Oxidation von organischen Substraten",**

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnungen mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung samt Zeichnungen übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt  
Wien, am 26. November 2003

Der Präsident:

i. A.



**HRNCIR**  
Fachoberinspektor

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

(73) Patentinhaber: DSM Fine Chemicals Austria Nfg GmbH & Co KG.

(54) Gegenstand: Singulett Sauerstoff Oxidation von organischen Substraten

(61) Zusatz zu Patent Nr.:

(67) Umwandlung aus GM

(62) Ausscheidung aus:

(22) (21) Angemeldet am:

(33) (32) (31) Unionspriorität:

(42) Beginn der Patentdauer:

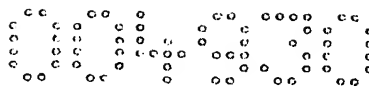
Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgegeben am:

(72) Erfinder:

(60) Abhängigkeit:

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden



## Singulett Sauerstoff Oxidation von organischen Substraten

Die einzige Singulett Sauerstoff Oxidation ( $^1\text{O}_2\text{-Ox}$ ), die zur Zeit industriell durchgeführt wird, ist die photochemische  $^1\text{O}_2\text{-Ox}$ , bei welcher der  $^1\text{O}_2$  auf photochemischen Weg generiert wird. Der Nachteil dieses Verfahrens ist durch die hohen Kosten der benötigten photochemischen Einrichtungen, sowie durch eine beschränkte Lebensdauer gegeben. Die benötigten Lampen degenerieren durch Verschmutzung der Glasoberfläche relativ rasch während der Oxidation. Außerdem eignet sich dieses Verfahren nicht für gefärbte Substrate. Das Verfahren ist eigentlich nur für Feinchemikalien geeignet, die im kleineren Maßstab hergestellt werden. (La Chimica e l'Industria, 1982, Vol. 64, Seite 156)

Aus diesem Grund wurde versucht andere Verfahrensvarianten für die  $^1\text{O}_2\text{-Ox}$  zu finden, die für die  $^1\text{O}_2\text{-Ox}$  von nicht-wasserlöslichen, hydrophoben organischen Substraten geeignet sind.

In J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 975 wird beispielsweise die klassische "dark"  $^1\text{O}_2\text{-Ox}$  beschrieben, bei welcher  $^1\text{O}_2$  nicht photochemisch sondern chemisch generiert wird. Dabei werden hydrophobe Substrate mittels eines Hypochlorit/ $\text{H}_2\text{O}_2$  - Systems in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel oxidiert. Dieses Verfahren hat jedoch lediglich einige synthetische Anwendungen gefunden, da viele Substrate in dem benötigten Medium nur schwer löslich sind. Die Einsatzmöglichkeit ist außerdem aufgrund von Nebenreaktionen zwischen Hypochlorit und Substrat oder Lösungsmittel ziemlich eingeschränkt. Außerdem wird in der Gasphase ein großer Teil des  $^1\text{O}_2$  deaktiviert. Weiters ist dieses Verfahren nicht für den industriellen Maßstab geeignet, da es im organischen Medium zur Anlagerung des Hypochlorits an  $\text{H}_2\text{O}_2$  kommt und ein großer Überschuss an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Unterdrückung der Nebenreaktion von Substrat mit Hypochlorit benötigt wird. Ein zusätzlicher Nachteil ergibt sich durch das Anfallen stöchiometrischer Salzmengen.

Eine Variante der "dark"  $^1\text{O}_2$ -Ox, die nicht auf Hypochlorit basiert und somit obige Nachteile zum Teil vermeiden soll, ist beispielsweise aus J. Org. Chem., 1989, **54**, 726 oder J. Mol. Cat., 1997, **117**, 439 bekannt, wonach einige wasserlösliche organische Substrate mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und einem Molybdatkatalysator in Wasser als Lösungsmittel oxidiert werden. Gemäß Membrane Lipid Oxid. Vol. II, 1991, 65 ist die  $^1\text{O}_2$ -Ox von wasserunlöslichen, organischen Substraten mit dem Molybdat/  $\text{H}_2\text{O}_2$  - System schwierig, da angenommen wurde, dass keines der üblichen Lösungsmittel geeignet ist, die von Molybdat katalysierte Disproportionierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser und  $^1\text{O}_2$  aufrecht zu erhalten. Die Verwendung von Molybdän-Katalysatoren bringt jedoch auch andere Nachteile mit sich. So katalysieren sie neben der  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Disproportionierung auch andere, unerwünschte Oxidationen von manchen Substraten. Allylalkohole können beispielsweise nicht effektiv mit dem Molybdat/  $\text{H}_2\text{O}_2$ -System peroxidiert werden, da diese Substanzgruppe von Molybdän in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  epoxidiert wird. Ein weiterer Nachteil dieser Katalysatoren ist der relativ geringe pH-Bereich in dem diese funktionieren. Diese Katalysatoren können nur im basischen Bereich zwischen pH 9 und pH 12 eingesetzt werden, die Verwendung dieses Systems ist demnach nicht geeignet für saure Bedingungen.

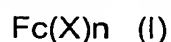
Eine weitere Möglichkeit  $^1\text{O}_2$  chemisch zu generieren stellt beispielsweise das Erwärmen von Triphenylphosphitozonid dar, das aus Triphenylphosphit und Ozon erhalten wird. Nachteil diese Methode ist, dass bei sehr tiefen Temperaturen gearbeitet werden muss, wobei das Ozonid zuerst gebildet und danach durch Erwärmen zersetzt wird, wobei  $^1\text{O}_2$  freigesetzt wird. Diese Methode wird jedoch, wie etwa in J. Org. Chem., Vol. 67, No 8, 2002, Seite 2418 beschrieben, nur für Mechanismusstudien angewendet, da Triphenylphosphit eine teure und zudem gefährliche Chemikalie darstellt.

Bei der basenkatalysierten Disproportionierung von Persäuren werden neben  $^1\text{O}_2$  weitere reaktive Verbindungen gebildet, die zu Nebenprodukten führen.

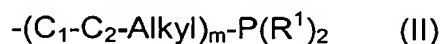
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, eine Möglichkeit zu finden  $^1\text{O}_2$  unter Vermeidung obiger Nachteile zu generieren.

Unerwarteterweise konnte diese Aufgabe durch die Verwendung von Ozon und einer Ferrocen-Verbindung gelöst werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Generierung von  $^1\text{O}_2$ , das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Ferrocenderivat der Formel



in der Fc Ferrocen bedeutet, n 1 oder 2 sein kann und X für einen Rest der Formel



steht, wobei m 0 oder 1 sein kann und  $\text{R}^1$  Phenyl, Cyclohexyl, tert. Butyl, Ethyl, Isopropyl, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy oder Butoxy bedeutet, in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $+20^\circ\text{C}$  mit 1 bis 4 mol Ozon pro mol Ferrocenverbindung versetzt wird und der sich bildende  $^1\text{O}_2$  direkt zur Oxidation von organischen Substraten, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren, eingesetzt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird  $^1\text{O}_2$  durch die Umsetzung eines Ferrocenderivates der Formel (I) mit Ozon generiert.

In der Formel (I) bedeutet Fc Ferrocen. Das Ferrocenderivat ist sodann ein- oder 2-fach mit einem Rest der Formel (II)  $-(\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl})_m\text{-P}(\text{R}^1)_2$  substituiert.

In der Formel (II) bedeutet m 0 oder 1.  $\text{R}^1$  kann Phenyl, Cyclohexyl, tert. Butyl, Ethyl, Isopropyl, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy oder Butoxy bedeuten.

Gegebenenfalls kann das Ferrocen noch durch weitere Reste, beispielsweise durch Dimethylaminoethyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ , Aryl oder Carboxyalkyl, substituiert sein.



Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl chirale als auch nicht chirale Ferrocenverbindungen der Formel (I).

Beispiele für geeignete Ferrocenverbindungen der Formel (I) sind 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen, (S,R)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-1',2-bis-(diphenylphosphino)-ferrocen, (R,R)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-1',2-bis-(diphenylphosphino)-ferrocen, (S,S)-1-(Dicyclohexylphosphino)-2-[1-(diphenylphosphino)ethyl]-ferrocen, (S,S)-1-(Dicyclohexylphosphino)-2-[1-(dicyclohexylphosphino)ethyl]-ferrocen, (R,R)-1-(Dicyclohexylphosphino)-2-[1-(dicyclohexylphosphino)ethyl]-ferrocen, (R,R)-1-(Dicyclohexylphosphino)-2-[1-(diphenylphosphino)ethyl]-ferrocen, (R,R)-1-[1-Di-tert.-butylphosphino)ethyl]-2-(diphenylphosphino)-ferrocen, (R,R)-1-[1-(Dicyclohexylphosphino)-ethyl]-2-(diphenylphosphino)-ferrocen, u.s.w..

Die Ferrocenverbindung wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Als Lösungsmittel eignen sich dabei Ethylacetat, Butylacetat, Methanol, Ethanol, Dichlormethan, Cyclohexan, Hexan, oder Essigsäure.

Bevorzugt wird Dichlormethan verwendet.

Anschließend wird auf  $-80^{\circ}\text{C}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt auf  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und Ozon zugeführt.

Ozon wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer Menge von 1 bis 4,0 mol pro mol Ferrocenderivat zugesetzt. Bevorzugt werden 1 bis 2 Äquivalente Ozon eingesetzt.

Der sich bildende  $^1\text{O}_2$  wird sodann zur Oxidation von organischen Substraten, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren eingesetzt.

Dies kann erfindungsgemäß dadurch erfolgen, dass bereits während der Umsetzung des Ferrocenderivates mit Ozon eine Lösung des entsprechenden Substrates zudosiert wird. Die Dosierung erfolgt dabei bevorzugt kontinuierlich.

Als Lösungsmittel für das Substrat eignen sich dabei wiederum Ethylacetat, Butylacetat, Methanol, Ethanol, Dichlormethan oder Essigsäure.

Bevorzugt wird Dichlormethan eingesetzt.

Bevorzugt wird das Lösungsmittel eingesetzt, das auch zum Lösen des Ferrocenderivates verwendet wird.

Anschließend wird gegebenenfalls überschüssiges Ozon ausgeblasen, beispielsweise durch Spülen mit Argon oder Stickstoff und die verbleibende Reaktionslösung, die das Oxidationsprodukt enthält, aufgearbeitet.

Die Zugabe der Substratlösung kann jedoch auch erst nach erfolgter Umsetzung des Ferrocenderivates mit Ozon und abschließendem Entfernen von gegebenenfalls überschüssiges Ozon erfolgen.

Erfolgt die Umsetzung des Ferrocenderivates mit Ozon bei tieferen Temperaturen (z.B.  $-80^{\circ}\text{C}$ ), so kann die mit der Substratlösung versetzte Reaktionslösung gegebenenfalls erwärmt werden, beispielsweise auf  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung, die das Oxidationsprodukt enthält, erfolgt durch übliche Methoden wie etwa Einengen, Extraktion, Trocknung und Isolierung des Oxidationsproduktes, beispielsweise durch Säulenchromatographie.

Die Abtrennung des Ferrocenderivates kann mittels Membrantechnologie erfolgen.

Als organische Substrate, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren können folgende Verbindungen eingesetzt werden: Olefine, die eine oder mehrere, d.h. bis zu 10, bevorzugt bis zu 6, besonders bevorzugt bis zu 4 C=C-Doppelbindungen enthalten; elektronenreiche Aromaten, wie C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Phenole, Polyalkylbenzole, Polyalkoxybenzolen; polycyclische Aromaten mit 2 bis 10, bevorzugt bis 6, besonders bevorzugt bis 4 aromatischen Ringen; Sulfide, wie etwa Alkylsulfide, Alkenylsulfide, Arylsulfide, die am Schwefelatom entweder mono- oder disubstituiert sind, sowie Heterocyclen mit einem O-, N- oder S-Atom im Ring, wie beispielsweise C<sub>4</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Furane,

C<sub>4</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Pyrrole, C<sub>4</sub>-C<sub>60</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Thiophene. Die Substrate können dabei einen oder mehrere Substituenten, wie Halogen (F, Cl, Br, J), Cyanid, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkoxygruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Arylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkenylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkynylgruppen, Carbonsäuregruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Aminogruppen, Nitrogruppen, Silylgruppen, Silyloxygruppen, Sulfongruppen, Sulfoxidgruppen, aufweisen. Weiters können die Substrate substituiert sein mit einem oder mehreren NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-Resten, in denen R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können sowie H; C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Alkyl; Formyl; C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Acyl; C<sub>7</sub>-C<sub>50</sub>, bevorzugt bis C<sub>30</sub>, besonders bevorzugt bis C<sub>20</sub> Benzoyl bedeuten, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch gemeinsam einen Ring bilden können, wie z.B. in einer Phthalimidogruppe.

Beispiele für geeignete Substrate sind: 2-Buten; Isobuten; 2-Methyl-1-buten; 2-Hexen; 1,3-Butadien; 2,3-Dimethylbuten;  $\Delta^{9,10}$ -Octalin, 2-Phthalimido-4-Methyl-3-penten; 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien; 2,4-Hexadien; 2-Chlor-4-methyl-3-penten; 2-Brom-4-methyl-3-penten; 1-Trimethylsilylcyclohexen; 2,3-Dimethyl-2-butenyl-*para*-tolylsulfon; 2,3-Dimethyl-2-butenyl-*para*-tolylsulfoxid; *N*-Cyclohexenylmorpholin; 2-Methyl-2-norbornen; Terpinolen;  $\alpha$ -Pinen;  $\beta$ -Pinen;  $\beta$ -Citronellol; Ocimen; Citronellol; Geraniol; Farnesol; Terpinen; Limonen; *trans*-2,3-Dimethylacrylsäure;  $\alpha$ -Terpinen; Isopren; Cyclopentadien; 1,4-Diphenylbutadien; 2-Ethoxybutadien; 1,1'-Dicyclohexenyl; Cholesterol; Ergosterolacetat; 5-Chlor-1,3-cyclohexadien; 3-Methyl-2-buten-1-ol; 3,5,5-Trimethylcyclohex-2-en-1-ol; Phenol, 1,2,4-Trimethoxybenzol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 1,4-Dimethylnaphthalen, Furan,

Furfurylalkohol, Furfural, 2,5-Dimethylfuran, Isobenzofuran, Dibenzylsulfid, (2-Methyl-5-*tert*-butyl)phenylsulfid u.s.w.

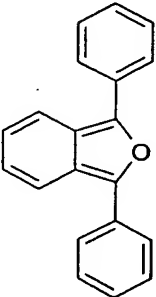
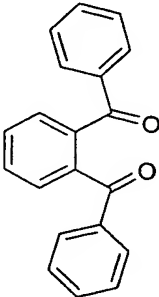
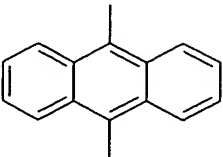
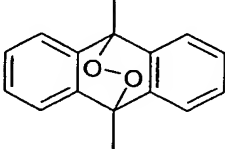
Aus den Substraten wird durch die erfindungsgemäße Oxidation das korrespondierende Oxidationsprodukt erhalten. Aus Alkenen, (polycyclischen) Aromaten oder Heteroaromaten werden insbesondere Hydroperoxide, Peroxide, Alkohole oder Ketone erhalten.

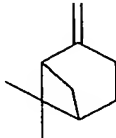
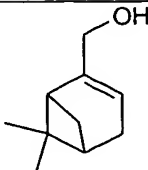
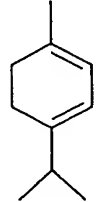
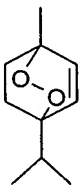
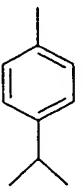
Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird  $^1\text{O}_2$  auf einfache und effiziente Weise generiert. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass bei der Reaktion kein Wasser gebildet wird.

**Beispiel 1-4:** Generierung von Singulett-Sauerstoff mittels Ozon und 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen

0,67 g (1,2 mmol) 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen wurden in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. In diese Lösung wurden  $6\text{ g O}_3/\text{m}^3$  (Gas-Flow  $0,06\text{ m}^3$ ) 9,5 Minuten lang eingeleitet. Das Substrat wurde zuvor in 15 ml Dichlormethan aufgenommen und während der Ozonolyse kontinuierlich zudosiert. Nach beendeter Ozonaufnahme wurde das Reaktionsgemisch bis auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingedampft, vom ausgefallenen Ferrocenderivat abfiltriert und das erhaltene Filtrat bis zur Trockene eingedampft. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:

Substrat	Substrate [mg]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	Product
 1,3-Diphenylisobenzofuran	163.0	63.8	62.4	 1,2-Dibenzoylbenzene
 9,10-Dimethylantracene	123.5	15.7	12.4	 9,10-Dimethylantracene-endoperoxide

 $\beta$ -Pinene	81.7	5.1	0.4	 Myrtenol
 $\alpha$ -Terpinene	87.6	83.6	7.6 28.0	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div>             Ascaridole         </div> <div>             p-Cymene         </div> </div>

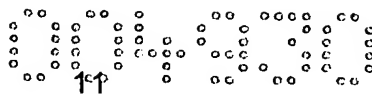
**Beispiel 5:** Generierung von Singulett-Sauerstoff mittels Ozon und 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen bei  $-10^{\circ}\text{C}$ .

7,0 g 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen wurden in 160 ml Dichlormethan gelöst und in einer Batch-Ozonolyse Apparatur auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Diese Lösung wurde bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit zwei Äquivalenten Ozon versetzt. Während der Ozonolyse wurden der Reaktionslösung 1,78 g  $\alpha$ -Terpinen in 20 ml Dichlormethan mittels einer Perfusorpumpe kontinuierlich zudosiert. Anschließend wurde überschüssiges Ozon durch Spülen der Apparatur mit Argon ausgeblasen. Die Reaktionslösung wurde eingedampft.

Zunächst wurde aus dem erhaltenen Rückstand das Ferrocenphosphat mittels Säulenchromatographie abgetrennt. Dazu wurden 150 g Kieselgel 60A als stationäre Phase und eine Mischung aus n-Hexan:MTBE 9:1 als mobile Phase verwendet. Das Eluat wurde eingedampft, wodurch man ein gelbes Öl als Rückstand erhielt.

Aus dem erhaltenen Öl wurde das Singulett-Oxidationsprodukt (Ascaridol) mittels Säulenchromatographie isoliert. Dazu wurden 50 g Kieselgel 60A als stationäre Phase und eine Mischung aus n-Hexan:MTBE 9:1 als mobile Phase verwendet.

**Ausbeute:** 75 mg Ascaridol (25% d.Th).

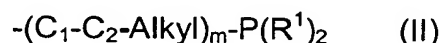


## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Generierung von  $^1\text{O}_2$ , dadurch gekennzeichnet, dass ein Ferrocen der Formel



in der Fc Ferrocen bedeutet, n 1 oder 2 sein kann und X für einen Rest der Formel



steht, wobei m 0 oder 1 sein kann und  $\text{R}_1$  Phenyl, Cyclohexyl, tert. Butyl, Ethyl, Isopropyl, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy oder Butoxy bedeutet,

in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $+20^\circ\text{C}$  mit 1 bis 4 mol Ozon pro mol Ferrocenverbindung versetzt wird und der sich bildende  $^1\text{O}_2$  direkt zur Oxidation von organischen Substraten, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren, eingesetzt wird.

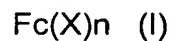
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ferrocenverbindung 1-(Diphenylphosphino)-ferrocen, 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen, (S,R)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-1',2-bis-(diphenylphosphino)-ferrocen, (R,R)-1-(1-Dimethylaminoethyl)-1',2-bis-(diphenylphosphino)-ferrocen, (S,S)-1-(Dicyclohexylphosphino)-2-[1-(diphenylphosphino)ethyl]-ferrocen, (S,S)-1-(Dicyclohexylphosphino)-2-[1-(dicyclohexylphosphino)ethyl]-ferrocen, (R,R)-1-(Dicyclohexylphosphino)-2-[1-(di-cyclohexylphosphino)ethyl]-ferrocen, (R,R)-1-(Dicyclohexylphosphino)-2-[1-(di-phenylphosphino)ethyl]-ferrocen, (R,R)-1-[1-Di-tert.-butylphosphino)ethyl]-2-(di-phenylphosphino)-ferrocen oder (R,R)-1-[1-(Dicyclohexyl-phosphino)-ethyl]-2-(di-phenylphosphino)-ferrocen eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Lösungsmittel Ethylacetat, Butylacetat, Methanol, Ethanol, Dichlormethan oder Essigsäure verwendet wird.



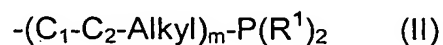
DSM Fine Chemicals Austria Nfg GmbH & Co KG

### Zusammenfassung:

Verfahren zur Generierung von  $^1\text{O}_2$ , bei welchem ein Ferrocen der Formel



in der Fc Ferrocen bedeutet, n 1 oder 2 sein kann und X für einen Rest der Formel



steht, wobei m 0 oder 1 sein kann und  $\text{R}_1$  Phenyl, Cyclohexyl, tert. Butyl, Ethyl, Isopropyl, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy oder Butoxy bedeutet, in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $+20^\circ\text{C}$  mit 1 bis 4 mol Ozon pro mol Ferrocenverbindung versetzt wird und der sich bildende  $^1\text{O}_2$  direkt zur Oxidation von organischen Substraten, die mit  $^1\text{O}_2$  reagieren, eingesetzt wird.